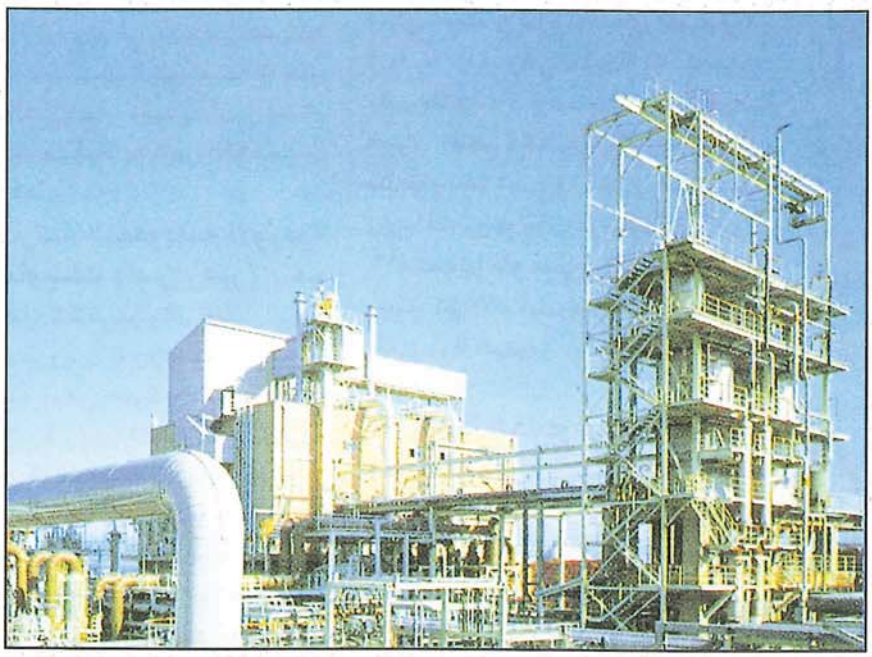
المحفزات في الصناعات البتروكيميائية

أ . عبد الله محمد العبد الرحمن

تُعرف المحفزات بأنها مواد تستخدم لزيادة سرعة التفاعل الكيميائي دون أن يحدث لها تحول كيميائي ، وتُحدث زيادة في سرعة التفاعل بسبب قدرة المحفز على تخفيض طاقة تنشيط التفاعل (أقل كمية من الطاقة تحتاجها الجزيئات المتفاعلة للوصول إلى المركب النشط ، وتكوين نواتج) بدرجة ملحوظة مما يجعل التفاعل يسير بسرعة في اتجاه تكوين النواتج.



يوضح شكل (١) أن طاقة التنشيط اللازمة (Ea) لسير التفاعل انخفضت بوجود المحفز ، ومن أمثلة ذلك أن طاقة التنشيط اللازمة لتفكك غاز أكسيد النيتروز (N_2O) إلى غازي الأكسجين ، والنيتروجين ـ ـ بدون محفز ـ عالية ، وتصل إلى حوالي ٢٤٠ كيلو جول مول ـ ١ مما يجعل التفكك بطيئاً في حين أدى استخدام الذهب كمادة محفزة في هذا التفاعل إلى انخفاض طاقة التنشيط إلى ١٢٠ ك جول مول -١ .

أهمية المحفزات

للمحفزات أهمية بالغة في صناعة البتروكيميائيات من خلال عمليات التصنيع المختلفة (هدرجة ، نزع هيدروجين ، أكسدة، إختزال ، بلمرة) جدول (١) ، حيث إنها تعمل على خفض تكلفة المنتج ، وتحسين الإنتاج ، لذا كان اهتمام الشركات البتروكيميائية بهذا المجال كبيراً من خلال التنافس على تطوير المحفز المستخدم ، أو إيجاد محفز جديد يعطي نتائج أفضل .

قام العديد من الدول الصناعية بإنشاء مراكز بحوث متخصصة في مجال المحفزات، وتم إصدار دوريات تهتم بها، وتتابع مايستجد فيها . كما أنشأت الشركة السعودية للصناعات الأساس (سابك) مؤخراً مجمعا للبحث والتطوير، وجعلت المحفزات من ضمن اهتماماته وتم إجراء الكثير من البحوث في هذا المجال في جامعات المملكة دعمت بعضها **مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية** ، ومن البحوث التى دعمتها المدينة استخدام مركبات مجموعة البلاتين كعوامل حفز في تفاعلات الأوليفينات في الأوساط المتجانسة، وقد أُجرى هذا البحث عام ١٩٩٠م بجامعة الملك فهد للبترول والمعادن .

خصائص المحفزات

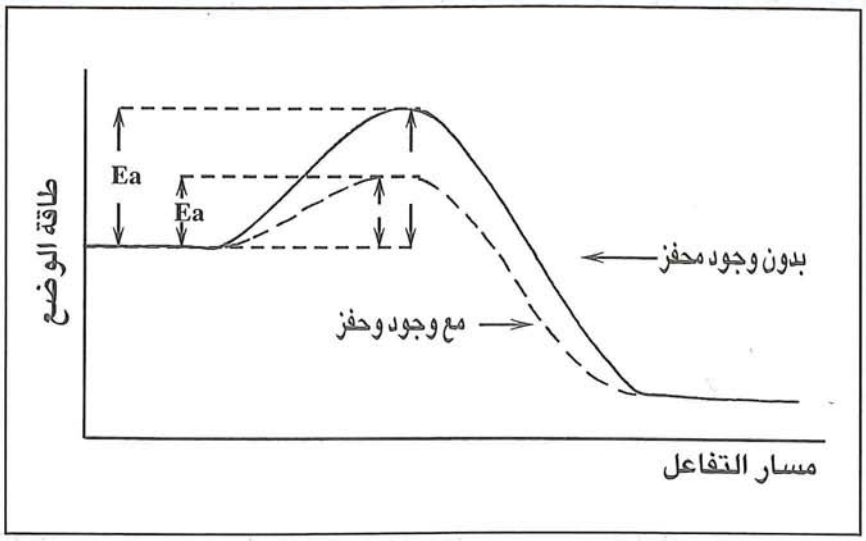
للمحفزات خصائص عديدة من أهمها : الفعالية ، والانتقائية ، والتسمم . وفيما يلى تعريف بهذه الخصائص : ـ

١ ـ الفعالية

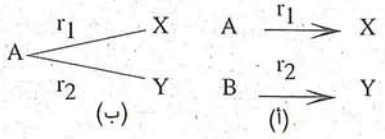
تعرف الفعَّالية (Activity) بأنها قدرة المحفز على تحويل المواد المتفاعلة إلى نواتج ، وتُقدَّر بقياس السرعة النوعية (Specific Rate) للتفاعل المحفِّز خلال تكون الناتج المطلوب ، وتقدر السرعة النوعية للتفاعل المحفِّز بقياس الزيادة الناتجة في سرعة التفاعل عند استخدام وحدة (كتلة ، حجم ، مساحة سطحية) كمية محددة من المحفِّز مقارنة مع التفاعل غير المحفز .

٢ ـ الانتقائية

تعرف الانتقائية (Selectivity) بأنها قدرة المحفز على إنتاج المركب المطلوب ، وهي تبين السرعة النسبية لتفاعل محفزين متنافسين أو أكثر ، فقد يحدث أن تتكون عدة نواتج من عدة مواد متفاعلة لتفاعلات متوازية (أ) أو أن تتكون أكثر من مادة من مادة واحدة متفاعلة نتيجة تفاعلين أو أكثر (ب) .



● شكل (١) علاقة طاقة التنشيط بسير التفاعل.



حيث (A,B) مواد متفاعلة ، (X,Y) مواد ناتجه من التفاعل ، (r_1,r_2) سرعتا التفاعل . فمثلا عندما يكون المطلوب الحصول على المركب (X) سواء كان في الحالة (أ) أو (ب)، يتم استخدام المحفز الذي يعطي المركب المطلوب (X) دون المركب(Y) ، أي يتم التحكم في مسار التفاعل بناءً على نوع المحفز بحيث يعطي المركب المطلوب محتوياً على نسبة قليلة من الشوائب ، وتُحَسَّن الانتقائية بزيادة السرعة النسبية للتفاعل عن طريق إضافة دعائم أو إجراء تعديل للمحفز أو اختيار محفز آخر .

٣ ـ التسمم

يحدث التسمم (Poisoning) نتيجة وجود شوائب في المواد المتفاعلة و/أو في المحفز ، أو في الاثنين معا ، ويتأثر أداء المحفز عندما يكون ارتباط هذه الشوائب بالمحفز أقوى من ارتباطها بالمواد المتفاعلة . وتتم عملية التسمم بامتزاز الشوائب مثل الماء ، ومركبات الكبريت ، والزرنيخ ، والسلينيوم ، والرصاص ، وغيرها في المواقع النشطة على سطح المحفز ، وبالتالي يقل أداؤه الحفزي إلى أن يصبح غير فعال .

ومن أمثلة التسمم وجود شوائب أول أكسيد الكربون في عمليات الهدرجة التي يستخدم فيها البلاتنيوم والبلاديوم (Pd, Pt) كمحفزات ، وكذلك وجود حامض الهيدروكلوريد (HCl) في عملية تصنيع الميثانول باستخدام النحاس (Cu) كمحفز ، ووجود مركبات الزئبق ، أوالرصاص ، أوالزنك في كثير من العمليات خصوصاً عندما يكون المحفز من العناصر الانتقالية ، ولتلافي عملية التسمم يجب تنقية المواد المتفاعلة ، والمحفزات من الشوائب ، أو استخدام مواد مقاومة للتسمم .

أنواع المحفزات

يمكن تصنيف المحفزات حسب نوع المحفز والوسط المستخدم فيه إلى نوعين هما : ـ

١ ـ محفزات متجانسة

تعرف المحفزات المتجانسة (Homogeneous Catalysts) بأنها المحفزات التي توجد في طور المواد المتفاعلة ، والناتجة من التفاعل ، أي أن يكون المحفز في الحالة الغازية لتفاعلات الغازات ، وفي الحالة السائلة لتفاعلات السوائل .

العملية	المحفز المستخدم	نوع العملية
الكينات ← الكانات	$RhCPPh_3$	هدرجة
بنزين ← الهكسان الحلقي	Ni/support	
أسيتيلين ← إيثلين	Pd/support	
ثنائي الأوليفين ← أوليفينات	pd/Al_2O_3	
بيوتين ← بيوتادايئين	Ca (Sr) Niphasphate	نزع الهيدروجين
البنزين الإيثلي ← ستايرين	$Fe_2O_3 - Cr_2O_3 (H_2O)$	
هكسان ← بنزين	Pt/Al_2O_3	
بروبلين ← أسيتون	$PdCl_2 - CuCl_2$	
إيثلين ← أسيتالدهيد	$PdCl_2 - CuCl_2$	أكسدة
تولوين ← حامض النيترويك	Co acetate	
إيثلين ← أكسيد الإيثلين	Ag/support	
إيثلين ← بولي إيثلين	$Ticl_4 + Al(C_2H_5)_3$	بلمرة
	CrO_3/SiO_2	
	Mo_3/Al_2O_3	
بروبلين ← بولي بروبلين	$-TiCl_3+Al(C_2H_5)_3$	
الألدهيدات ← كحولات	Cu / ZnO	إختزال
أسيتيلين + ماء ← حمض الاكريلك	$Ni(CO)_4$	كربلة
أستيلين + Co + ميثانول ← ميثيل إكريليت	$Pd Cl_2 /NH_2 CSNH_2$	

● جدول (١) أمثلة العمليات البتروكيميائية والمحفزات المستخدمة فيها .

تتم آليـة الحفز المتجانس بتفاعل المحفز مع المواد المتفاعلـة لإنتاج مـواد وسطيـة ، أو انتقاليـة جديـدة تتفاعل بـدورها لتعطي نـواتج التفـاعل ، والمحفـز الذي بُـدىء بـه التفاعل .

ومن أمثلـة الحفـز المتجـانس أكسـدة الإيثيلين لتكوين الأسيتالـدهيد (عملية وكر ـ Wacker Process) باستخـــدام كلوريـد البـلاديـوم ($PdCl_2$) كمحفـز في محلـول كلوريد النحاس ($Cu\ Cl_2$) عند درجة حرارة مـن ١٢٠° م إلى ١٣٠° م ، و ضغط ٤ ضغـط جـوى ، ويـوضح شكل (٢) آليـة تشكُّل الاسيتالدهيد من الإيثيلين بوجود محفز .

وتصنف المحفـزات المتجـانسة إلى عـدة أصناف منها : ـ

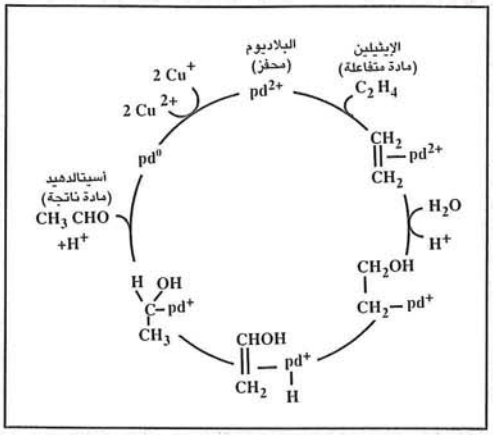
(أ) حامضية : وهي إما :ـ

● مـواد لديهـا القـدرة علـى منـح بروتونـات كحامـض الكبريت ، وتستخدم فـي عمليـات الأسـترة والتصـبن ، وإضـافة المـاء لـلأوليفينات ، وتحضـير مشتقات عطريات مؤلكلـة .

● مـواد لهـا قابليـة استقبـال زوج من الإلكترونـــات مثل $Al\ Cl_3$, BF_3 وغيرهـا، ومن أمثلـة التفـاعـلات التى يـدخل فيهـا هذا النـوع من المحفـزات تفـاعـلات الألكلة لإنتـاج الكيـومين ، معادلة (١) شكل (٣) .

(ب) قـاعديـة : مثل هيـدروكسيـد الصوديوم (NaOH) ، أو البوتـاسيوم (KOH) ، وغيرهـــا ، ومـن أمثلـــة التفاعلات التي يدخـل فيها هذا النوع من المحفزات تفـاعلات التكاثف للمـركبات الكربـونيلية كـالألدهيـدات ، والكيتونـات ، فمثـلاً يتكاثف جـزيئان من الأسيتـالدهيـد لتكوين الدهيد الكروتون ، معادلة (٢) .

(جـ) عضـوية معـدنية : مثل محفـــز زيجلر ناتـا (Ziegler - Natta) ويتكـون من $TiCl_4 + Al\ (C_2H_5)_3$ ، وهـــو يعـــد من المحفـزات الشـائعة في بلمـرة الأوليفينـات أحادية ، وثنائية الرابطة المضاعفة .



● شكل (٢) آلية تَشَّكل الأسيتالدهيد من الإيثيلين.

(د) معقـدات (Complexes) : وتشمـل معقدات العناصر الانتقالية مثل الموليبدنوم، والتنجستين ، والفـانـاديوم ، والكـوبـالت ، والبـلاديـوم . التي تـدخل مثـلاً في أكسـدة الإيثيلين ، معادلة (٣) .

ومما يجـدر ذكـره أن هنـاك بعـض الصعوبـات التي تحد من استخـدام الحفز المتجـانس في الصنـاعـة تكمن في صعـوبـة فصل النواتج عن المحفـز لوجودهما في نفس الطـور (Phase) .

٢ ـ محفزات غير متجانسة

تعـرف المحفزات غـير المتجانسة (Het-erogeneous Catalysts) بأنها المحفـزات التي تـــوجـد في طـــور مختلف عن طـــور المواد المتفاعلـة ، أي إن المحفز والمواد المتفـاعلة في حالتين مختلفتين ، فقد يوجد المحفز في حالة صلبة بينما تكـون المواد المتفاعلـة في حالـة سائلة أو غازية ، ويتم التفاعل في هذه الحالة على سطح المحفز بامتزاز المواد المتفاعلة ، أو بعضهـا على سطحه ممـا يؤدي إلى تكـوين مـادة، أو مـواد وسطيـة تتفـاعل بـدورهـا لتعطي نواتج التفاعل والمحفز .

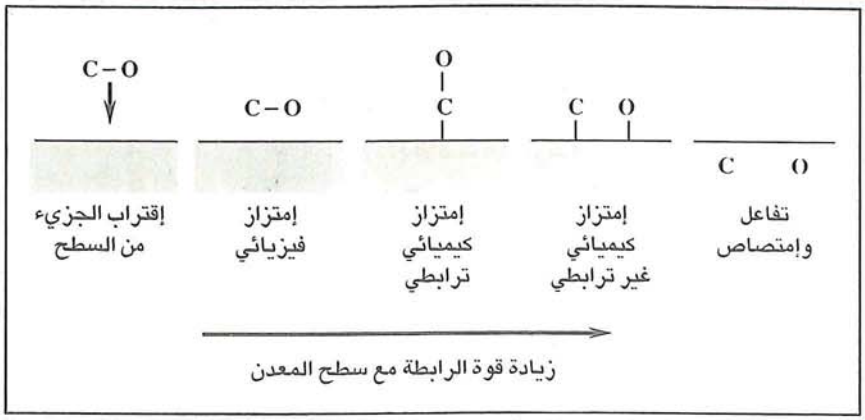
تستخـدم المحفـزات غير المتجـانسـة في مجال الصنـاعـــة بشكل كبير ، وتـــزداد فعاليتهـا بزيادة مسـاحة سطحهـا ، وعليه فهى أكثـر فعاليـة عندمـا توجـد على شكل مسحوق.

تتلخص آليـة الحفـــز غير المتجـانس في الخطوات التالية : ـ

● انتشار جزيئات المواد المتفاعلة على سطح المحفز.

رقم	نوع الحفز	المعـــادلة
١	متجانس	$(CH_3)_2CHCl + \text{بنزين} \xrightarrow{Al\ Cl_3} \text{الكيومين} + HCl$ (كلوريد أيزوبروبان)
٢	متجانس	$2CH_3CHO \xrightarrow{NaOH} CH_3CH(OH)CH_2CHO \xrightarrow{\text{تسخين}} CH_3CH = CHCHO$ (أسيتالدهيد ← الدول ← الدهيد الكروتون)
٣	متجانس	$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[CuCl_2]{PdCl_2} CH_3CHO$ (إيثيلي ← أسيتالدهيد)
٤	غير متجانس	$SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_2} 2\ SO_3$
٥	غير متجانس	$CH_2 = CHCH_3 + NH_3 \xrightarrow[\text{الهواء}]{MoO_3 + Bi_2OP_3} CH_2 = CHCN + 3H_2O$ (بروبلين ← سيانيد الاكريل)
٦	غير متجانس	$CH_2 = CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Ag/Al_2O_3} CH_3CHO$

● شكل (٣) معادلات تفاعل الحفز المتجانس وغير المتجانس .



● شكل (٤) الأنواع المختلفة للإمتزاز.

● امتزاز (Adsorption) فيزيائي (Physisorption) ، أو كيميائي(Chemisorption) ـ ترابطي أو غير ترابطي ـ للمواد المتفاعلة، أو أحدهما على الأقل على سطح المحفز ، شكل (٤) .

● تفاعل الجزيئات الممتزة على سطح المحفز لتكوين مركب وسطي .

● مج (Desorption) المواد الناتجة من المواقع النشطة حفزياً على سطح المحفز

● انتشار المواد الناتجة بعيداً عن سطح المحفز .

وتصنف المحفزات غير المتجانسة إلى أصناف مختلفة منها : ـ

(أ) **حامضية** :مثل سيليكات الألومينوم ، والزيولايت المستعملة في عمليات التكسير الحراري لمكونات النفط ، وحامض الفسفور المدعم على الفحم الفعَّال في بلمرة البروبلين .

(ب) **مؤكسدة** : وتشمل الأكاسيد المعدنية التي منها : ـ

● خامس أكسيد الفناديوم (V_2O_5) في أكسدة ثاني أكسيد الكبريت ، معادلة (٤) .

● أكسيد الموليبدنوم (MoO_3) ، أو أكسيد البزموث (Bi_2O_3) في تحضير سيانيد الأكريل من البروبلين، معادلة (٥) .

● أكسيد الألومينوم مع الفضة (Ag / Al_2O_3) كمادة محفزة في أكسدة الإيثيلين إلى الأسيتالدهيد ، معادلة (٦) .

(جـ) مختزلة : كالمعادن أو بعض مركباتها ، ومن أمثلة ذلك : الكوبالت ، والنيكل ، والبلاتين ، والفضة ، والنحاس ، وغيرها . وتستعمل هذه المجموعة من المحفزات بوجه عام في عملية إضافة الماء أو هدرجة الأوليفين . ومن أمثلة هاتين العمليتين ما يلي: ـ

*** إضافة الماء :**

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3\,CH_2OH$$

*** هدرجة الأوليفين :**

$$RCH = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} RCH_2\,CH_3$$

إنتاج المحفزات

يتم إنتاج المحفزات بعدة طرق حسب نوع المحفز ـ متجانس أو غير متجانس ـ ، وذلك على النحو التالي :ـ

١ ـ فرد المعدن

تهدف عملية فرد المعدن (Spreading of the metal) إلى إيجاد مساحة سطحية كبيرة من المحفز في العمليات التي تتم باستخدام محفز معدني .

ويقل استخدام هذه الطريقة في الصناعات البتروكيميائية ، غير أن من أمثلتها أكسدة الأمونيا إلى أكسيد النيتريك عند تصنيع حامض النيتريك .

٢ ـ الصهر

تعد عملية إنتاج المحفزات بوساطة الصهر (Fusion) ، سواء كانت معادن ، أو أكاسيد ، غير شائعة رغم أنها من الممكن أن تُعطي خلطاً جيداً لمكونات المحفز ، ومن أمثلة هذه المحفزات المجنيتيت (Fe_2O_3) المحتوي على كميات قليلة من (CaO, Al_2O_3, K_2O) كمادة محفزة لإنتاج النشادر في الصناعة .

٣ ـ الترسيب

يتم إنتاج المحفزات بالترسيب (Precipitation) بتكوين راسب بلوري، أو غير بلوري ، أو جيلاتيني ، ثم غسله بعناية لإزالة الأيونات غير المرغوب فيها وتجفيفه ، وتشكيله ، ثم حرقه ، وأخيراً تنشيطه .

ومن أهم خطوات تحضير هذه المحفزات الخلط السريع لمحاليل مركزة من مركبات معدنية ، ومن أمثلة ذلك خلط الهيدروكسيدات ، والكربونات وفقاً للمعادلة التالية :

$$2Ni(NO_3)_2 + 2NaOH + Na_2CO_3 \longrightarrow Ni_2(OH)_2\,CO_3 + 4NaNO_3$$

ومن مزايا طريقة الترسيب الخلط السريع لمكونات المحفز ، حيث تكون على شكل أجسام صغيرة جداً تكسب المحفز مساحة سطحية كبيرة تزيد من قدرته على الحفز .

٤ ـ النقع

تعد عملية النقع (Impergnation) من أوسع الطرق استخداماً لتحضير المحفزات ، وتتم بوساطة تلامس الداعم المسامي (Permeable Support) في محلول ملح مُعدني ، وإزالة المحلول الزائد ، والتجفيف ، والحرق لتكوين الأكسيد ثم اختزاله في جو من الهيدروجين إلى حالته المعدنية ، وتتميز هذه الطريقة بسهولة فصل الطور الفعال عن الطور المدعِّم ، وتتميز الدعائم عادة بأنها مسامية في حالة الأكسيد المقاوم للصهر ، وبذلك فهي لا تحتاج لكميات كبيرة من المركب الفعال كما في طريقة الترسيب ، ومن عيوب هذه الطريقة قلة المركبات الفعالة المستخدمة .